

539,998

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
29 juillet 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/063244 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08G 18/80, C09D 175/04

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/003793

(22) Date de dépôt international :

18 décembre 2003 (18.12.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

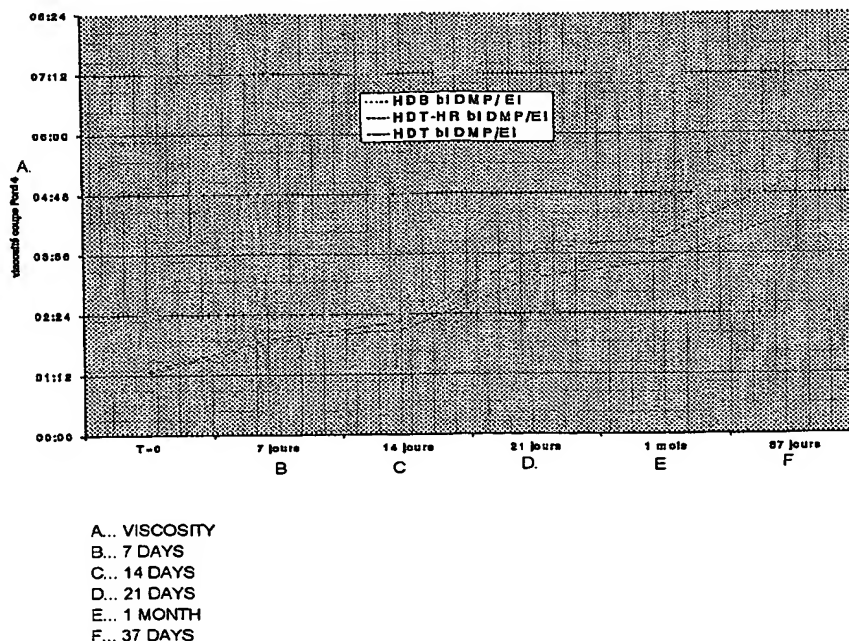
02/16633 24 décembre 2002 (24.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
BERNARD, Jean-Marie, Alphonse, Etienne [FR/FR];
Lieu dit Les Mures, 320, route du Large, F-69440
Saint-Laurent d'Agnay (FR). VARRON, Corinne [FR/FR];
5, rue Guilloud, F-69003 Lyon (FR).(74) Mandataires : RICALES, François etc.; Rhodia Ser-
vices, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex
(FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DELAYED CROSSLINKING POLYCONDENSABLE COMPOSITION, USE THEREOF FOR PRODUCING COAT-
INGS AND RESULTING COATINGS(54) Titre : COMPOSITION POLYCONDENSABLE A RETICULATION RETARDEE, SON UTILISATION POUR REALISER
DES REVETEMENTS ET REVETEMENTS AINSI OBTENUS

(57) Abstract: The invention concerns a polycondensable composition capable of being used in coatings with delayed crosslinking, in particular at room temperature. The invention aims at providing a composition comprising: a) an additive composition between an aliphatic isocyanate and a nitrogenous five-membered heterocycle of aromatic type having a nitrogen-carbon-nitrogen sequence of the type -N(H)-C(-)=N-; b) at least one polyol, said heterocycle being substituted by at least one hydrocarbon chain having 1 to 10 carbon atoms. The invention is applicable to the coating industry.

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/063244 A1



RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition polycondensable susceptible d'être utilisée dans les revêtements et dont la réticulation est retardée, notamment à température ambiante. La présente invention vise une composition comportant : a) un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type $-N(H)-C(-)=N-$; b) au moins un polyol, ledit hétérocycle étant substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone. Application à l'industrie des revêtements.

COMPOSITION POLYCONDENSABLE A RETICULATION RETARDEE.
SON UTILISATION POUR REALISER DES REVETEMENTS
ET REVETEMENTS AINSI OBTENUS

5

La présente invention vise une composition polycondensable utilisable pour les revêtements et dont la réticulation est retardée, notamment à température ambiante.

10 Elle a plus particulièrement pour objet des compositions dont la durée de vie après mélange est augmentée. La présente invention vise aussi l'utilisation des compositions polycondensables pour réaliser des revêtements. Elle a également pour objet les revêtements ainsi obtenus.

15 L'industrie du revêtement, et notamment de la peinture et des vernis, dispose de deux types de composition pour réaliser des peintures ou vernis polyuréthane de haute qualité. Selon l'un des premiers types, on utilise des polyisocyanates vrais, c'est-à-dire non masqués, et des polyols d'un certain type. Le revêtement ainsi obtenu est de haute qualité.

20 Toutefois, l'inconvénient de cette technique réside dans la rapidité à laquelle la polycondensation, entraînant ipso facto la réticulation, se fait. Usuellement, une fois le mélange réalisé, la peinture doit être appliquée très rapidement, en général dans un délai inférieur à plusieurs heures. Cette technique entraîne un gaspillage relativement important lors des arrêts intempestifs de la chaîne de peinture.

25 Ce type de peinture et de composition est désigné sous l'expression 2K (abréviation de l'expression germanique signifiant deux composants). Un autre type de composition s'est développé ; ce sont des compositions désignées par 1K et qui sont constituées d'isocyanates masqués et dont la température de démasquage, ou de déblocage, est relativement élevée, aux alentours de 140°C
30 avec catalyseur. Les polyols utilisés pour ces compositions sont de nature différente.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir des compositions isocyanates-polyols qui donnent des peintures ou des vernis de qualité au moins égale à celles des mélanges dits 2K.

35 Un autre but de la présente invention est de fournir une composition du type précédent dont la durée de vie en mélange et à température ambiante est au moins égale à 8 h, de préférence au moins égale à un jour. Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions du type précédent qui ne

nécessitent pour être réticulées qu'une température d'au plus égale 100°C pour une durée d'une demi-heure.

5 Ainsi, l'invention vise à améliorer la productivité en évitant de faire journallement la préparation de la composition de revêtement comme le demandent les compositions formulées avec des polyisocyanates à fonctions libres, compositions désignées sous l'expression 2K. Par ailleurs, il s'agit d'éviter une perte de matière lors des incidents sur la ligne.

10 Enfin, l'invention permet d'éviter la variabilité des bains, et plus précisément des préparations puisque, d'une part, il y aura moins de préparation pour une durée de temps déterminée et, d'autre part, la variation suivant l'âge de la préparation sera plus faible.

15 Ainsi, un autre but de la présente invention est de fournir des compositions pour des revêtements sur des matériaux thermosensibles, tels que bois, plastiques, papiers, et pour des pièces métalliques non thermosensibles mais étant de taille trop importante pour passer dans un four chauffé à des températures comprises entre 150 et 200°C.

20 Un autre problème lié à la longue durée de vie des compositions est le fait qu'il convient d'éviter que cette longue durée ne permette pas la cristallisation des isocyanates masqués qui, fréquemment, ont tendance à se cristalliser, ce qui gêne la réticulation ultérieure.

En résumé, il s'agit de trouver une technique de masquage des isocyanates telle que la réticulation se fasse à une température relativement basse, avantageusement comprise entre 50 et 100°C en présence éventuelle de catalyseurs.

25 Cette technique de masquage doit permettre une durée de vie en pot (parfois désignée par l'expression anglo-saxonne « pot-life ») élevée, et notamment au moins égale à un jour, de préférence à deux jours.

30 La technique de masquage doit permettre une stabilité physique au cours du stockage de la formulation du revêtement, c'est-à-dire qu'il ne doit y avoir ni démixion ni cristallisation.

Enfin, la technique de masquage doit permettre de conférer au revêtement ainsi obtenu des propriétés au moins comparables à celles obtenues avec des polyisocyanates non masqués.

35 Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints par une composition comportant :

a) un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons, présentant une séquence azote-carbone-azote de type -N(H)-C(-)=N- ;

b) au moins un polyol, ledit hétérocycle étant substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone.

Le composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté aromatique à cinq chaînons peut être un composé totalement masqué par ledit hétérocycle azoté. Il peut comporter jusqu'à 10% en équivalent de fonctions isocyanates libres.

En outre, il peut comporter d'autres agents masquants que ceux répondant à la définition de l'hétérocycle azoté. Dans ce cas, il est préférable que, en équivalent, au moins 50%, de préférence au moins 2/3, plus préférentiellement au moins 3/4 des fonctions isocyanates soient masquées l'hétérocycle azoté tel que défini ci-dessus.

L'agent masquant répondant à la définition de l'hétérocycle azoté peut être un mélange de composés répondant aux conditions définies ci-dessus. Dans ce cas-là, il est préférable qu'au moins 50%, de préférence 2/3 des fonctions isocyanates soient masquées par des cycles imidazoles. En effet, les cycles tétrazoles, quoique chimiquement envisageables, sont difficiles d'emploi, et les cycles triazoles sont démasqués à une température significativement supérieure à celle de l'imidazole.

Il est préférable que le nombre de carbones moyens des agents masquants soit au plus égal à 10 atomes de carbone ramenés à une fonction isocyanate masquée, de préférence au plus égal à 6, plus préférentiellement au plus égal à 5. Il est préférable que ce rapport soit au moins égal à 4, de préférence égal à 5, plus ou moins 0,5.

Ainsi, au cours de la recherche qui a mené à la présente invention, on a pu montrer que dans le cas particulier des mélanges de groupes protecteurs, l'on pouvait utiliser une certaine quantité de composés hétérocycliques ne comportant pas de chaînes latérales pendantes en association avec des groupes protecteurs de chaînes pendantes. Pour que les polyisocyanates modifiés ne cristallisent pas dans la fonction formulation finale, il est préférable que le rapport (groupe protecteur hétérocyclique sans chaînes pendantes/groupe protecteur hétérocyclique à chaînes pendantes) soit généralement inférieur à 50%, de préférence à 40%.

On a également pu montrer que l'on pouvait introduire en mélange des groupes protecteurs d'une certaine quantité de groupes protecteurs qui ne se débloquent qu'à une température plus élevée, aux alentours de 130°C, 140°C, en présence de catalyseurs tels que les pyrazoles, notamment le diméthylpyrazole, et ce jusqu'à des taux au plus égaux à 50%, de préférence à 40% exprimés en équivalents d'isocyanates masqués. Il est préférable d'utiliser

des polyisocyanates dont la masse moléculaire moyenne Mw soit au moins égale à 1 000.

Lorsque le dérivé hétérocyclique à cinq chaînons est monosubstitué, il est préféré que cette substitution ait lieu sur le carbone situé entre les deux azotes.

- 5 Les substituants de l'hétérocycle à cinq chaînons de nature aromatique, parfois désignés sous l'expression de « chaînes pendantes », sont avantageusement des chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées ou cycloaliphatiques, comportant au moins 1 et au plus 10 atomes de carbone. Ils peuvent être éventuellement interrompus par des hétéroatomes (par exemple azote, oxygène et soufre). Ces
- 10 substituants peuvent être aussi des chaînes perfluorées. D'une manière générale, ces substituants ne comportent pas de structures planes, notamment aromatiques dans la mesure où ces dernières sont susceptibles de conduire à une cristallisation des polyisocyanates modifiés. Il est également possible de prévoir d'autres groupes fonctionnels comme substituants du noyau aromatique
- 15 hétérocyclique à cinq chaînons, notamment des fonctions éthers ou esters peuvent lier la chaîne pendante au noyau hétérocyclique.

A titre d'exemples d'agents masquants utilisables dans la présente invention, on peut citer :

- l'imidazole et ses dérivés monosubstitués en 2, 4 ou 5 tels que le 2- ou
- 20 4-méthyl-, 2-éthyl-, 2-propyl-, 2-isopropyl-, 2- ou 4-phénylimidazole,
- les dérivés disubstitués 2,4, 2,5, 4,5, tels que le 2-éthyl-, 4-méthylimidazole ou le 4-méthyl-, 5-hydroxyméthylimidazole ou le 4-méthyl-2-phénylimidazole ou le 4-méthyl-5-imidazole carboxylate d'éthyle,
- les dérivés trisubstitués en 2, 4,5 tels que les 2,4,5 triphényl imidazole.
- 25 Les composés ci-dessus peuvent être utilisés avec d'autres agents masquants, et notamment ceux cités ci-après :
- la 2-hydroxypyridine et ses dérivés, tels que la 2-hydroxy-4-méthylpyridine, la 2-hydroxy-6-méthylpyridine, la 3-méthoxy-2-pyridone, la 2,6-dihydroxypyridine, la 2-hydroxy-6-méthylpyridine acide carboxylique,
- 30 - les dérivés du triazole.

Ainsi ce que cela a été mentionné ci-dessus, outre l'isocyanate masqué ou partiellement masqué, la composition comporte un coréactif présentant au moins deux fonctions à hydrogène mobile. Ces coréactifs sont avantageusement des polyols et, plus particulièrement, le coréactif est avantageusement un polyol

35 ayant un taux d'hydroxyle compris entre 1 et 5 g/100 g, avantageusement entre 3,5 et 4,5 g/100 g exprimé par rapport à l'extrait sec.

On peut utiliser à cet effet des polyacrylates contenant des groupes hydroxyle des polyesters ou des alkydes, ou leurs mélanges. On préfère tout

particulièrement les polyacrylates contenant des groupes hydroxyle, dont la masse moléculaire M_w va de 3 000 à 50 000, avantageusement de 5 000 à 30 000. Il est également préférable que la masse moléculaire M_n aille de 2 000 à 20 000, de préférence de 3 000 à 10 000.

5 La mesure de la masse moléculaire (M_w) est faite par chromatographie de perméation de gel (CPG ou en acronyme anglo-saxon GPC) en prenant le polystyrène comme référence. Cette méthode permet d'obtenir en même temps M_w (masse moléculaire moyenne) et M_n (nombre de molécules de masse moléculaire moyenne). Le solvant d'élution est le THF.

10 Ces polyols sont tels que décrits aux pages 40 à 49 de Waterborne & Solvent « *Based surface coating resins and their application* », vol. III, John Wiley & Sons – 1998.

Le polymère polyol est généralement en solution dans un solvant organique. Comme solvant, on peut citer en particulier les esters, hydrocarbures
15 aromatiques, éthers, étheresters ou amides. On peut aussi utiliser des solutions, émulsions ou dispersions aqueuses de polyols ou des formulations hydroorganiques.

Selon un mode avantageux de la présente invention, il peut s'agir de polyol à haut extrait sec (ES) dont l'E.S. est compris entre 60 et 100%.

20 Il est maintenant fait référence aux isocyanates qui servent de précurseurs aux isocyanates masqués visés par la présente invention.

Ainsi que cela a été mentionné plus haut, les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont les isocyanates aliphatiques, c'est-à-dire ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation sp^3 .

25 Ces isocyanates aliphatiques, à condenser avec ledit un hétérocycle azoté de nature aromatique à 5 chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type $-N(H)-C(-)=N-$, sont soit des molécules isocyanates, dites monomères, c'est-à-dire non polycondensées, soit des molécules plus lourdes issues d'une ou plusieurs oligocondensation(s), soit des mélanges des
30 oligocondensats éventuellement avec du monomère.

Comme cela sera explicité par la suite, les oligocondensats les plus courants sont le biuret, le dimère et le trimère (dans le domaine considéré, on appelle trimère les mélanges issus de la formation de cycles isocyanuriques à partir de trois fonctions isocyanates ; en fait, il y a à côté du trimère vrai des
35 produits plus lourds issus de la trimérisation).

Comme monomère, on peut citer notamment les polyméthylène-diisocyanates [par exemple, le TMDI (TétraMéthylèneDiisocyanate) et l'HDI

(HexaméthylèneDiisocyanate = $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6\text{-NCO}$) et ses isomères (méthylpentaméthylènediisocyanate)].

On peut citer également l'isophorone diisocyanate (IPDI), le norbornane diisocyanate (NBDI) le 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (BIC), le H₁₂-MDI et le cyclohexyl-1,4-diisocyanate, le norbornane diisocyanate (NBDI).

On peut aussi citer les arylènedialcoylènediisocyanates tels que $\text{OCN-CH}_2\text{-}\varnothing\text{-CH}_2\text{-NCO}$.

Il est souhaitable, que dans la structure du ou d'un des isocyanates(s) monomère(s), la partie du squelette reliant deux fonctions isocyanates comporte au moins un enchaînement polyméthylène $(\text{CH}_2)_\pi$, où π représente un nombre entier de 2 à 10, avantageusement de 4 à 8. Cette préférence joue sur les performances mécaniques. Quand il y a plusieurs enchaînements, ces derniers peuvent être semblables ou différents. En outre, il est souhaitable que l'un au moins, de préférence tous ces enchaînements, soient libres en rotation et donc hexocycliques.

Il est en outre préférable pour des raisons de cristallinité que, dans la composition polyisocyanate masquée, au moins 20% des unités monomères du produit de (poly)condensation présentent un enchaînement polyméthylène $(\text{CH}_2)_\pi$ tel que précisé ci-dessus.

Ainsi, selon la présente invention, le polyisocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux (possibilités de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés), lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire (parfois qualifié dans la présente description de « monomère »).

D'une manière générale, 90% des molécules constituant le mélange de ces prépolymères ou de ces précondensats avant masquage ont une masse moléculaire moyenne au plus égale à environ 4 000 (Mw), plus couramment à environ 2 000 (Mw), le terme environ signifiant que les zéros de position ne sont pas des chiffres significatifs (en d'autres termes, un seul chiffre est significatif en l'occurrence).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux du type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six chaînons, on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétérotrimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre(s) isocyanate(s) [mono-, di-, ou polyisocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone), dans ce

cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène. Les oligomères à cycles isocyanuriques sont préférés. On peut également citer les composés issus de la condensation avec les diols et les triols (carbamates et allophanates) en sous stœchiométrie. Ainsi, dans les compositions isocyanates,

5 on peut trouver :

- des fonctions isocyanurates, pouvant être obtenues par cyclocondensation catalysée de fonctions isocyanates sur elles-mêmes,
- des fonctions urée, pouvant être obtenues par réaction de fonctions isocyanates avec l'eau ou des amines primaires ou secondaires,
- 10 - des fonctions biuret, pouvant être obtenues par condensation de fonctions isocyanates sur elles-mêmes en présence d'eau et d'un catalyseur ou par réaction de fonctions isocyanates sur des amines primaires ou secondaires,
- des fonctions uréthanes, pouvant être obtenues par réaction des fonctions isocyanates sur des fonctions hydroxyle,
- 15 - des fonctions allophanates, pouvant être obtenues par réaction des fonctions isocyanates avec des fonctions uréthane,
- des fonctions urétidinediones, pouvant être obtenues par cyclodimérisation éventuellement catalysée des fonctions isocyanates sur elles-mêmes.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une
20 fonction isocyanate aliphatique, avantageusement toutes. En d'autres termes, au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type sp^3 portant avantageusement un atome d'hydrogène, de préférence deux. Il est souhaitable que ledit carbone de type sp^3 soit lui-même porté par un carbone de type sp^3 et avantageusement muni
25 d'un, de préférence de deux atomes d'hydrogène, et ce pour éviter que la fonction isocyanate considérée soit en position néopentylique. En d'autres termes, il est conseillé de choisir comme monomères (lesquels sont, en général, porteurs de deux fonctions isocyanates), au moins un composé qui porte au moins une fonction aliphatique qui ne soit ni secondaire ou tertiaire ni
30 néopentylique.

Lorsque la composition selon l'invention comprend un mélange d'isocyanates, on préfère généralement que ledit mélange présente une fonctionnalité (nombre de fonctions isocyanates, masquées ou non, par molécule en contenant) moyenne supérieure à 2, avantageusement au moins
35 égale à 2,1, et au plus égale à environ 15, avantageusement à 7, de préférence égale au moins à 2,4 et au plus égale à 4.

La présente invention est avantageusement réalisée dans des solvants mais elle convient également à une mise en œuvre sous la forme d'une

dispersion dans une phase aqueuse. Une telle dispersion implique l'utilisation d'agents tensioactifs, et notamment des dispersants.

S'il s'agit d'une émulsion, celle-ci peut comporter, en outre, un solvant non miscible à l'eau.

5 Dans le cas de dispersion, la phase continue est une phase aqueuse. Les isocyanates masqués et les polyols peuvent être dans une même phase continue ou dans deux phases discontinues distinctes.

Ainsi que cela a déjà été mentionné, les solvants peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention. Ce sont des solvants actuels en la matière. Ainsi, les
10 solvants sont ceux qui sont bien connus de l'homme de métier et, en particulier, les aromatiques tels que le benzène, les cétones telles que la cyclohexanone, la méthyléthylcétone et l'acétone, les esters d'alcoyles légers, notamment l'acétate de dibutyle et les esters adipiques ; on peut également utiliser les coupes pétrolières du type de celles vendues sous la marque Solveso.

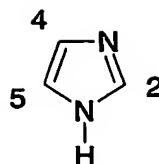
15 Selon la présente invention, il est également possible de réaliser le masquage *in situ*, c'est-à-dire que l'invention vise une composition qui comporte pour addition successive ou simultanée un polyisocyanate à masquer selon l'invention ;

- un coréactif à hydrogène réactif, et notamment un polyol tel que décrit ci-dessus ;
- 20 - un agent masquant est un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type $-N(H)-C(-)=N-$ dans lequel ledit hétérocycle est substitué par au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone, avantageusement de
25 1 à 5.

Il est évident pour l'homme du métier que la chaîne hydrocarbonée ne peut se situer sur l'azote porteur d'hydrogène de la séquence ci-dessus. En effet, c'est cet atome d'hydrogène qui réagira avec l'isocyanate pour former l'isocyanate masqué en créant une séquence $-N(H)-CO-N(-)-C(-)=N-$. Cette
30 séquence, ainsi que les autres séquences.

Ainsi que cela a été mentionné ci-dessus, il est plus pratique d'utiliser des cycles visés par la présente invention où le substituant R est sur le carbone situé entre les deux azotes pour donner la séquence $-N(H)-(C)-R)=N-$.

Selon la présente invention, il est préférable que l'hétérocycle à 5 chaînons
35 selon la présente invention soit un hétérocycle de nature imidazole tel qu'indiqué ci-après :



squelette imidazole avec la numérotation des positions substituables

Ainsi que cela a été spécifié dans la première partie de la description, il est préférable que le nombre moyen de carbones des agents masquants utilisés dans cette mise en œuvre soit au moins égal à 3,5.

Il est également préférable que la proportion molaire, ou le cas échéant en équivalent en cal molécule complexe, comme l'imidazole soit au moins égale à 50%, de préférence à 2/3, plus préférentiellement à 3/4.

Lorsque le composé masqué est réalisé *in situ*, il est préférable que le rapport stœchiométrique entre les agents masquants et les fonctions isocyanates libres, soit au plus égal à 1,2, de préférence à 1,1, plus préférentiellement à 1.

La quantité relative de polyols et de fonctions isocyanates, masqués ou à masquer, varie entre 0,1 et 10 fois la quantité stœchiométrique, avantageusement entre 1/2 et 2 fois la quantité stœchiométrique, plus préférentiellement est égale à la quantité stœchiométrique plus ou moins 30%.

L'invention concerne donc, également, des compositions de peintures comprenant pour addition successive ou simultanée :

- un polyisocyanate masqué selon l'invention ;
- un coréactif à hydrogène réactif tel que décrit ci-dessus ;
- d'éventuels catalyseurs en eux-mêmes connus (notamment ceux à base d'étain) éventuellement latent ;
- éventuellement au moins un pigment ;
- éventuellement du bioxyde de titane ;
- éventuellement une phase aqueuse ;
- éventuellement un agent tensioactif pour maintenir en émulsion ou en suspension les composants constitutifs du mélange ;
- éventuellement un solvant organique ;
- éventuellement un déshydratant.

L'invention concerne aussi les peintures et vernis obtenus par l'utilisation de ces compositions, avec l'éventuelle libération selon le procédé ci-dessus.

La présente invention vise également l'utilisation des compositions de la présente invention pour réaliser des revêtements, et notamment des peintures et des vernis. Cette utilisation est réalisée par un procédé d'application d'une

couche sur le substrat à revêtir, suivi d'un chauffage au plus égal à 125°C, de préférence au plus égal à 110°C pendant une durée variant d'une demi-heure à 2 h usuellement.

L'épaisseur de la couche varie de 20 à 300 µm.

5

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Exemple 1 - Synthèse d'une formulation de TOLONATE HDT masqué par le 2-éthylimidazole (CMI 1415)

10

Dans un réacteur à double enveloppe tricol de 6 l équipé d'une agitation et d'un réfrigérant on ajoute successivement 1 210 g de N-méthylpyrrolidone (NMP) et 1 202 g de Tolonate@HDT Rhodia de titre NCO 0,52 mol pour 100 g (soit 6 mol de NCO). On agite le mélange réactionnel et ajoute en 5 min 619 g de 2-éthylimidazole de pureté 98% (de poids moléculaire 96,13), soit 6,3 mol. La température du milieu réactionnel passe de 20°C à 69,4°C 5 min après la fin de l'addition de l'agent de blocage. Le milieu réactionnel est alors chauffé à 80°C environ jusqu'à ce que le spectre IR indique que pratiquement toutes les fonctions isocyanates ont réagi, soit 4 h après la fin d'addition de l'agent de blocage.

15

20

Après refroidissement à température ambiante, le produit est transvasé dans un flacon récepteur.

Les caractéristiques du produit masqué sont les suivantes :

Titre NCO théorique : 0,206 mol pour 100 g de solution, soit 8,66% en poids de fonction NCO pour 100 g de formulation.

25

L'extrait sec est de 60,2%.

La viscosité est de 760 mPas à 25°C.

Pour les autres exemples, on procède comme pour l'exemple 1 en utilisant comme polyisocyanates de départ le Tolonate@HDT Rhodia de titre NCO 0,52 mol pour 100 g ou le Tolonatre@ DB (Biuret) commercial de Rhodia de titre NCO 22% en poids ou le Tolonate HDT HR de Rhodia, et comme agents de blocage le 2-éthylimidazole ou le 2-propylimidazole ou des mélanges 50/50% molaire avec le 3,5-diméthylpyrazole.

30

Les caractéristiques des produits obtenus sont présentées dans le tableau ci-après.

35

Produits testés en application

Une série de produits bloqués par divers agents, blocage simple ou mixte, a été synthétisée en vue d'essais de réactivité et de stabilité au stockage en

application. Les caractéristiques des produits sont indiquées dans le tableau suivant :

Type	% NCO potentiel	Extrait sec % (dans NMP)	Viscosité à 25°C (cP)
HDB bloqué éthylimidazole	9,35	65	4070
HDB bloqué propylimidazole	8,62	65	3286
HDB bloqué éthylimidazole/3,5-DMP (50/50)	9,36	65	1970
HDT-HR bloqué éthylimidazole	9,34	65	2410
HDT-HR bloqué propylimidazole	8,62	65	3108
HDT-HR bloqué éthylimidazole/3,5-DMP (50/50)	9,36	65	1390
HDT bloqué éthylimidazole	8,6	60	-
HDT bloqué propylimidazole	8,49	65	1200
HDT bloqué éthylimidazole/3,5-DMP(50/50)	9,20	65	1193

Après 10 mois de stockage au laboratoire, les produits ne montrent pas de signe de gélification.

Principe du pot-life allongé

Les polyuréthannes bi-composants sont appelés ainsi car le polyol (résine hydroxylée) et l'isocyanate sont fournis dans deux récipients séparés ; on les mélange lors de l'application et, dès lors, on assiste à une augmentation de la viscosité d'application due à la réaction entre le polyol et l'isocyanate dans le pot. Le pot-life est le temps durant lequel le mélange est utilisable, on le mesure comme le temps nécessaire au doublement de la viscosité initiale.

Les polyuréthannes bi-composants sont polyvalents : ils peuvent être appliqués sur tous supports : métal, bois, plastique. Le séchage est effectué à l'air ambiant ou encore accéléré par chauffage.

Dans le cas des polyuréthannes mono-composants, l'isocyanate bloqué ne réagit pas à température ambiante avec le polyol. Les deux composants sont donc formulés et stockés dans le même pot. Ici, le polyuréthane n'a pas de pot-life. L'inconvénient d'un tel système est que la réaction entre l'isocyanate et le polyol ne peut avoir lieu qu'après déblocage thermique, généralement au-delà de 140°C, ce qui signifie que le substrat ne peut être thermosensible, tel le bois et le plastique.

Des isocyanates bloqués, débloquent à des températures inférieures à 100°C, présentent l'avantage de les utiliser sur certains plastiques

(polypropylène, polyamide, par exemple), tout en n'ayant pas la contrainte du pot-life.

L'avantage majeur de tels isocyanates est de les utiliser dans un système bi-composant, mais en n'ayant pas la contrainte du pot-life ; ici, le pot-life serait
5 supérieur à un jour, au lieu de quelques heures. Ce type de produit est particulièrement intéressant dans le cas des systèmes bi-composants catalysés, dont le pot-life est forcément plus court (2 à 4 h).

L'intérêt de l'isocyanate à pot-life allongé réside dans un allongement de la durée d'utilisation du produit sur chaîne : augmentation de la productivité, pas de
10 problème de produit pris en masse dans les mélangeurs statiques et pistolets, pas besoin de nettoyer le matériel d'application lors des pauses, meilleur rendement sur la quantité de peinture mise en œuvre...

Résultats des essais en application

Les durcisseurs sont mis en œuvre dans un vernis à base de Joncryl
15 SC 922X (un polyol acrylique de SC Johnson, à 4,4% OH et un extrait sec de 80%) en absence de catalyseur.

Le taux de NCO/OH = 1.05

L'extrait sec lors de l'application est de 60%.

Les vernis sont appliqués sur plaque de verre avec un applicateur à 100- μ
20 humide. Après 30 min de désolvatation, on effectue une cuisson pour chaque vernis à 80°C ou à 120°C pendant 30 min.

Lorsque les films de vernis sont revenus à température ambiante, c'est-à-dire 1 h après la cuisson, on procède à la mesure de la dureté Persoz, et on
25 vérifie la résistance chimique au moyen du test « double rub à la MEK (méthyléthylcétone) » ; le vernis doit avoir une résistance à au moins 200 double rubs et une dureté Persoz suffisante.

Les résultats sont détaillés dans le tableau suivant :

	30 mn 90°C		30 mn 120°C	
	Dureté Persoz	Double rub MEK	Dureté Persoz	Double rub MEK
HDT bloqué Ethyl Imidazole	170	> 200	305	> 200
HDB bloqué Ethylimidazole	172	> 200	305	> 200
HDT-HR bloqué Ethylimidazole	222	> 200	318	> 200
HDB bloqué 3,5- DMP/Ethylimidazole	78	10	117	> 200 B
HDT-HR bloqué 3,5 DMP/Ethylimidazole	74	10	126	< 200 B
HDT bloqué 3,5- DMP/ Ethylimidazole	67	10	147	> 200 B
HDT-HR bloqué Propylimidazole	120	> 200	300	> 200
HDB bloqué Propyl Imidazole	121	150	311	> 200
HDT bloqué Propyl imidazole	180	> 200	323	> 200

Les produits bloqués éthylimidazole semblent offrir le meilleur compromis : ils permettent un déblocage à partir de 90°C. Des essais ultérieurs de déblocage à 80°C ne donnent pas de résultats concluants.

- 5 La stabilité des vernis est évaluée en laissant les vernis 2K à 23°C. Les produits à base de propylimidazole semblent légèrement moins réactifs. L'HDT bloqué éthylimidazole donne les résultats les plus intéressants, en terme de stabilité au stockage.
- Stabilité au stockage à 23°C sans catalyseur, voir figure I et II

REVENDICATIONS

1. Composition comportant pour addition successive ou simultanée :
 - 5 a) un composé d'addition entre un isocyanate aliphatique et un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons, présentant une séquence azote-carbone-azote de type $-N(H)-C(-)=N-$;
 - b) au moins un polyol,
caractérisée par le fait que ledit hétérocycle est substitué par au moins une
10 chaîne carbonée présentant en moyenne de 1 à 10 atomes de carbone par hétérocycle.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ledit substituant est situé sur un carbone entouré de deux azotes de manière
15 que ladite séquence devienne $-N(H)-C(R)=N-$, où R est une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone.
3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que ladite chaîne hydrocarbonée, et notamment la chaîne R, présente de 2 à
20 5 atomes de carbone par hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons.
4. Composition selon les revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit composé d'addition est un composé d'addition entre un isocyanate
25 aliphatique et plusieurs agents masquants, et par le fait que le nombre moyen de carbones des agents masquants par fonction isocyanate masquée est au moins égal à 3,5.
5. Composition selon les revendications 1 et 4, caractérisée par le fait que le
30 composé d'addition est réalisé *in situ*.
6. Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le composé d'addition est un composé masqué par plus d'un agent masquant, et par le fait que, parmi les agents masquants, lesdits hétérocycles azotés
35 de nature aromatique à cinq chaînons représentent au moins 50% en équivalent.

7. Composition comportant pour addition successive ou simultanée :
- a) un isocyanate au moins partiellement aliphatique ;
 - b) un hétérocycle azoté de nature aromatique à cinq chaînons présentant une séquence azote-carbone-azote de type $-N(H)-C(-)=N-$;
 - 5 c) au moins un polyol,
- caractérisée par le fait que ledit hétérocycle est substitué à au moins une chaîne hydrocarbonée présentant de 1 à 10 atomes de carbone par hétérocycle.
- 10 8. Utilisation des compositions selon les revendications 1 à 7, pour réaliser des revêtements.
- 15 9. Procédé d'utilisation des compositions selon les revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il consiste à étaler une couche de ladite composition sur un substrat à revêtir, et à soumettre ladite composition à une cuisson à une température allant de 50°C à 120°C, de préférence de 50°C à 100°C, plus préférentiellement de 50°C à 100°C pendant une durée au moins égale à 1/2 h, de préférence au plus égale à 2 h.

FIGURE I

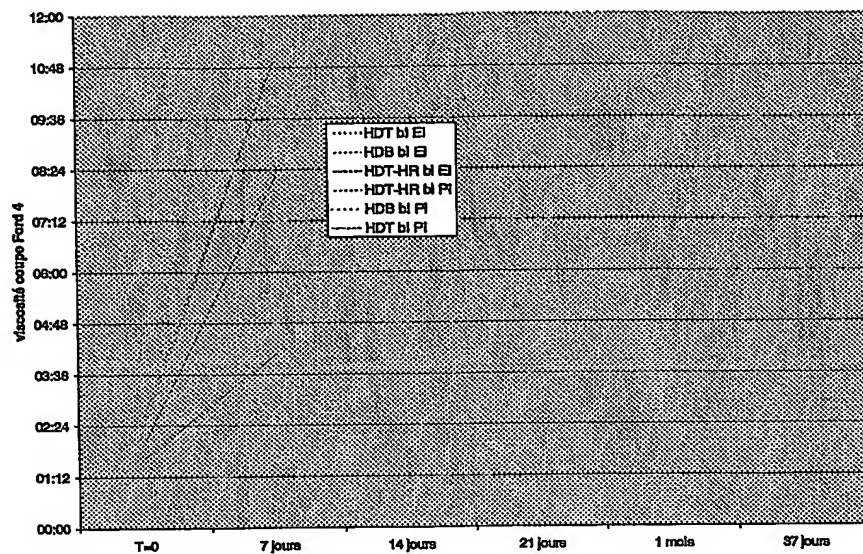
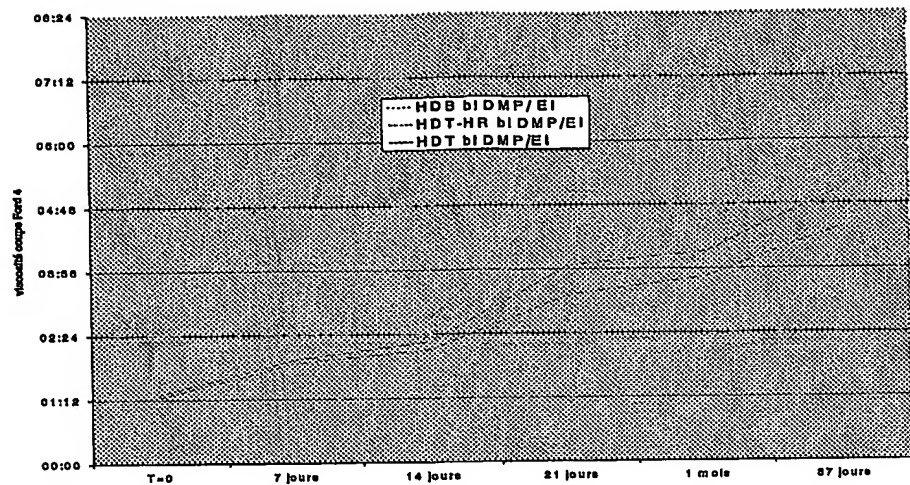


FIGURE II



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/80 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1986-103433 XP002283958 & JP 61 047762 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 8 March 1986 (1986-03-08) abstract	1-9
A	US 4 255 551 A (WOLF ELMAR ET AL) 10 March 1981 (1981-03-10) claim 1	1-9
A	EP 0 615 991 A (MILES INC) 21 September 1994 (1994-09-21) claims 1-10	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2004

Date of mailing of the international search report

29/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheuer, S

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61047762	A	08-03-1986	NONE	
US 4255551	A	10-03-1981	DE 2744721 A1	19-04-1979
			DE 2861820 D1	01-07-1982
			DK 440278 A	06-04-1979
			EP 0001468 A1	18-04-1979
			JP 54061237 A	17-05-1979
EP 0615991	A	21-09-1994	CA 2116167 A1	16-09-1994
			EP 0615991 A1	21-09-1994
			JP 6299116 A	25-10-1994
			US 5504178 A	02-04-1996

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G18/80 C09D175/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1986-103433 XP002283958 & JP 61 047762 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 8 mars 1986 (1986-03-08) abrégé	1-9
A	US 4 255 551 A (WOLF ELMAR ET AL) 10 mars 1981 (1981-03-10) revendication 1	1-9
A	EP 0 615 991 A (MILES INC) 21 septembre 1994 (1994-09-21) revendications 1-10	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Scheuer, S

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 61047762	A	08-03-1986	AUCUN	
US 4255551	A	10-03-1981	DE 2744721 A1	19-04-1979
			DE 2861820 D1	01-07-1982
			DK 440278 A	06-04-1979
			EP 0001468 A1	18-04-1979
			JP 54061237 A	17-05-1979
EP 0615991	A	21-09-1994	CA 2116167 A1	16-09-1994
			EP 0615991 A1	21-09-1994
			JP 6299116 A	25-10-1994
			US 5504178 A	02-04-1996

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.